

Predição do Teor de Carbono Total em Solos de Áreas Experimentais de Integração Lavoura-Pecuária por Meio da Espectroscopia NIR

Miguel Marques Gontijo Neto¹
Maria Lúcia Ferreira Simeone²
Cristiane de Carvalho Guimarães³
Hosana Maria Andrade⁴
Luciano Rodrigues Queiroz⁵
Eduardo de Paula Simão⁶

Introdução

Um dos recursos naturais fundamentais para a sustentabilidade da produção de alimentos é o solo, pois neste estão armazenados todos os nutrientes necessários ao desenvolvimento das plantas. Além desta função, o solo é o maior reservatório de carbono da superfície terrestre, o que ressalta ainda mais a sua importância no contexto das mudanças climáticas globais.

Atualmente, o governo tem incentivado a organização de políticas públicas que fomentem projetos agropecuários onde as técnicas de produção utilizadas favoreçam o sequestro de carbono no solo, de modo a reduzir a emissão de gases de efeito estufa que atualmente compõem os inventários nacionais. Para estimular a adoção dessa prática, em 2010 o governo federal implementou o Programa Agricultura de Baixo Carbono (Plano ABC), que tem como diretrizes, entre outras, o plantio direto na palha, que dispensa o revolvimento do solo e evita a erosão com a semeadura direta na palha da cultura

anterior; a recuperação de pastos degradados, transformando terras desgastadas em áreas produtivas para a produção de alimentos, fibras, carne e florestas; e a integração Lavoura-Pecuária-Floresta, com alternância de pastagem com agricultura e floresta em uma mesma área.

Nesse contexto, uma das grandes demandas da pesquisa nesse tema é realizar a determinação de carbono total no solo para verificar se houve acúmulo de carbono e, em caso afirmativo, quanto foi o adicional do acúmulo de carbono no período avaliado. Métodos de análises convencionais de carbono do solo como combustão por via seca (NELSON; SOMMERS, 1996) demandam tempo, possuem baixa frequência analítica e ainda necessitam de equipamentos que exigem altos investimentos iniciais. As técnicas químicas secas referem-se à quantificação do carbono total presente na amostra e podem ser divididas em duas fases: combustão da amostra e quantificação da amostra. A técnica de combustão da amostra consiste na queima em fornos a

¹Eng.-Agr., D.Sc. em Forragicultura e Pastagem, Pesquisador da Embrapa Milho e Sorgo, Sete Lagoas, MG, miguel.gontijo@embrapa.br

²Química, D.Sc. em Química Orgânica, Pesquisadora da Embrapa Milho e Sorgo, Sete Lagoas, MG, marialucia.simeone@embrapa.br

³Química, M.Sc. em Departamento de Química, Analista da Embrapa Milho e Sorgo, Sete Lagoas, MG, cristiane.guimaraes@embrapa.br

⁴Graduanda em Química pela UFJF, Assistente da Embrapa Milho e Sorgo, Sete Lagoas, MG, hosana.andrade@embrapa.br

⁵Eng.-Agr., Bolsista pós-doutor CAPES- PNPD/Embrapa Milho e Sorgo, lrodqueiroz@yahoo.com.br

⁶Estudante de Engenharia Agrônoma pela FEAD-BH, Bolsista Embrapa, eduardosimao.agro@yahoo.com.br

elevadas temperaturas. O produto final da combustão é o CO_2 que é quantificado, como, por exemplo, por espectrofotometria ou técnicas de cromatografia gasosa. Portanto, torna-se importante desenvolver métodos rápidos, fáceis, de baixo custo e alta acurácia e precisão para a determinação de carbono total em solos.

Uma técnica espectroscópica que vem ganhando importância na análise de solos e que é bastante utilizada para a realização da análise de alimentos é a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR). Essa técnica tem sido aplicada em recentes estudos quantitativos de diferentes propriedades dos solos (CHANG et al., 2001; COZZOLINO; MÓRON, 2006; MADARI et al., 2006; VENDRAME et al., 2012) e vem substituindo as técnicas de análise química por via úmida em função não apenas de sua praticidade e acuracidade, mas também por requerer mínima preparação das amostras, rapidez na obtenção dos resultados, não necessitar de reagentes e por não destruir a amostra quando analisada. A espectroscopia NIR, quando usada em conjunto com dados de análises multivariadas, tem se apresentado como uma alternativa para a predição do teor de carbono total no solo. Os resultados são obtidos de forma rápida e com um custo acessível para os projetos que demandam a realização de um grande número de análises nas várias épocas do ano.

O objetivo desse trabalho foi desenvolver um modelo de calibração multivariada para a predição do teor de carbono total em solos de uma área de pesquisa de experimento de longo prazo avaliando diferentes sequências de culturas em sistemas de integração Lavoura-Pecuária.

Materiais e Métodos

Preparo das amostras de solos e análise do teor de carbono total

Em uma área de 3 ha localizada na Embrapa Milho e Sorgo, município de Sete Lagoas- MG, foram alocadas 57 parcelas experimentais de 120 m² (10 x 12 m) onde foram distribuídos tratamentos avaliando diferentes sequências de rotação e consorciação de culturas (soja, milho e pastagem de braquiária Piatã). O solo da área foi classificado como Latossolo Vermelho

Escuro, textura argilosa. O ensaio foi implantado na safra 2010/11 e a coleta das amostras do solo utilizadas neste trabalho foi realizada em jun/2012. Nas parcelas experimentais foram abertas trincheiras com 50 cm de profundidade e coletadas, em anéis volumétricos de 100 cm³, amostras nas profundidades de 0-10, 10-20 e 20-40 cm. Entre as amostras coletadas foram selecionadas 108 amostras representativas dos tratamentos e das profundidades de amostragem para a realização das análises do teor de carbono total (CT) e posterior utilização em espectroscopia NIR (combustão via seca). As amostras de solos selecionadas foram secas em estufa a 105 °C e o teor de CT foi determinado por combustão total (CUNNIFF, 1997) utilizando o equipamento Analytika Jena, modelo EA4000 (Analytika Jena, Jena, Germany), com carbonato de cálcio P.A. como padrão. O método tem por base a combustão total do carbono presente na amostra em câmara cerâmica, na presença de oxigênio 99,9995% e temperatura em torno de 1.100 °C durante, aproximadamente, dois minutos. A partir da combustão da amostra, o fluxo de CO_2 resultante é medido através de um detector de infravermelho, que identifica a queima completa da amostra e informa o teor de carbono total, em valores percentuais.

Análise das amostras de solos por espectroscopia no infravermelho próximo

As amostras de solos foram trituradas em graal até a passagem em peneira de 80 mesh (0,177 mm) e seus espectros obtidos em equipamento BUCHI, modelo NIRFlex 500 (BUCHI) equipado com detector de InGaAs, utilizando como porta-amostra uma placa de Petri de vidro borossilicato. O equipamento foi calibrado usando o padrão Spectralon®. Os espectros das amostras de solos foram obtidos em triplicata, na região 1000-2500 nm (4.000 a 10.000 cm⁻¹), com resolução de 8 cm⁻¹ e 32 varreduras por espectro.

Os valores de CT obtidos pelo método de combustão seca foram utilizados para desenvolver o modelo de calibração multivariada. Nesse processo utilizou-se o software Unscrambler® versão 10.2, (CAMO PROCESS AS, OSLO, NORWAY). As amostras foram divididas em dois conjuntos: 72 para calibração e 36 para validação externa, após análise exploratória (PCA).

Como pré-tratamento dos espectros, estes foram

convertidos em logaritmo ($\log_{10} = 1/R$, sendo R o valor obtido para cada comprimento de onda), centrados na média. Em seguida aplicou-se o modelo de calibração multivariada por mínimos quadrados parciais (PLS). Os indicadores estatísticos utilizados para estimar a qualidade dos modelos foram: RMSEC, RMSECV, RMSEP, SEP, BIAS e R^2 .

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos para o teor de carbono total utilizando o método de combustão seca variaram entre 1,66 a 4,24%, com valores médios de 2,93%, cujos valores representaram a faixa de amostragem para o desenvolvimento do modelo de calibração multivariada. É importante ressaltar que a área estudada apresenta homogeneidade da textura do solo, sendo esta um fator crítico para o sucesso no desenvolvimento de modelos de calibração NIR, conforme estudo apresentado por Madari et al. (2006) e Vendrame et al. (2012).

A sensibilidade do método de referência foi avaliada pela análise de uma amostra controle repetida 5 vezes, obtendo-se desvio padrão 0,06 e CV 0,02%.

As amostras de solo foram secas em estufa a 105 °C antes da realização das análises de combustão total e obtenção dos espectros NIR, para remover o efeito da umidade nos espectros de refletância. De acordo com o trabalho de Minasny et al. (2011), a diminuição da umidade melhora a qualidade das correlações quimiométricas para a determinação de carbono em solos.

A Figura 1 apresenta os espectros NIR das amostras de solos sem pré-processamento.

A calibração multivariada foi desenvolvida utilizando-se o método PLS e validação cruzada. A escolha do número de variáveis latentes foi feita por meio da resposta de maior variância e o menor valor de RMSECV. Os escores e o peso de cada modelo também foram avaliados, sendo que o melhor resultado foi encontrado com 6 variáveis latentes. Pode-se observar que o modelo PLS (Figura 2) apresentou as amostras distribuídas de forma aleatória em torno da reta linear, indicando ser adequado aos dados.

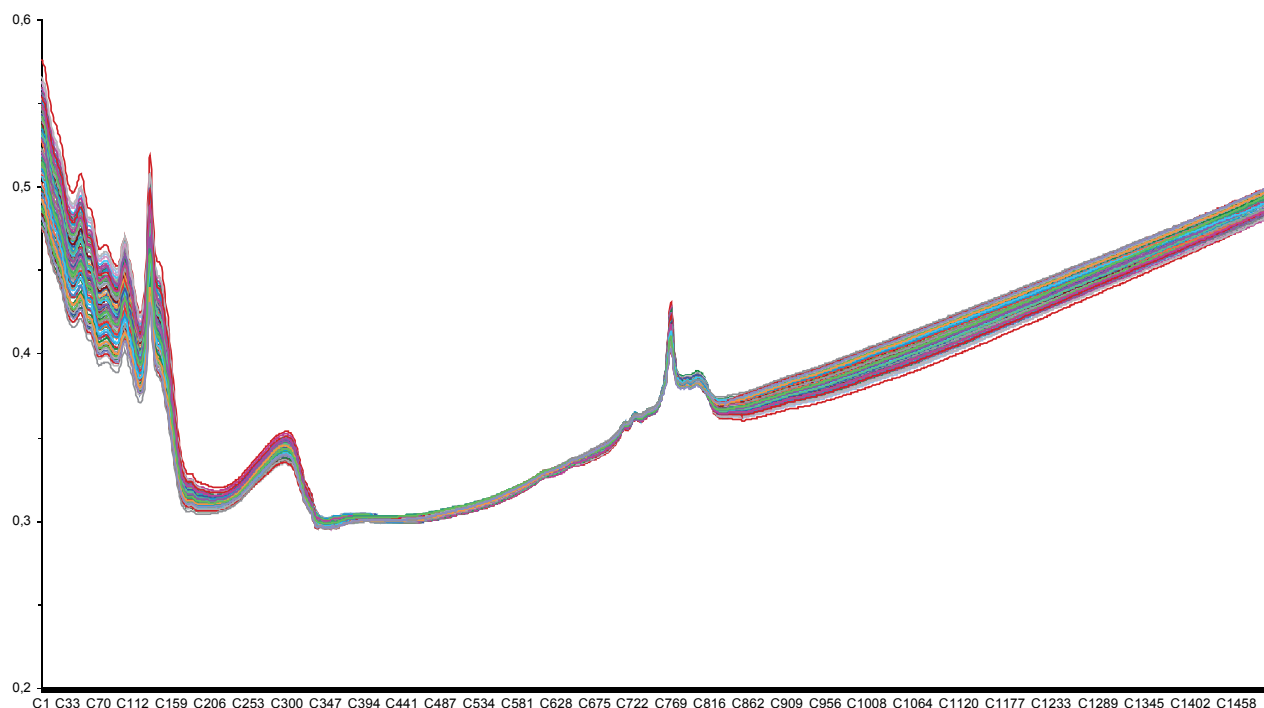


Figura 1. Espectros NIR de 108 amostras de Latossolo Vermelho Escuro, textura argilosa, de tratamentos avaliando diferentes sequências de rotação e consorciação de culturas (soja, milho e pastagem de braquiária Piatã), em Sete Lagoas, MG.

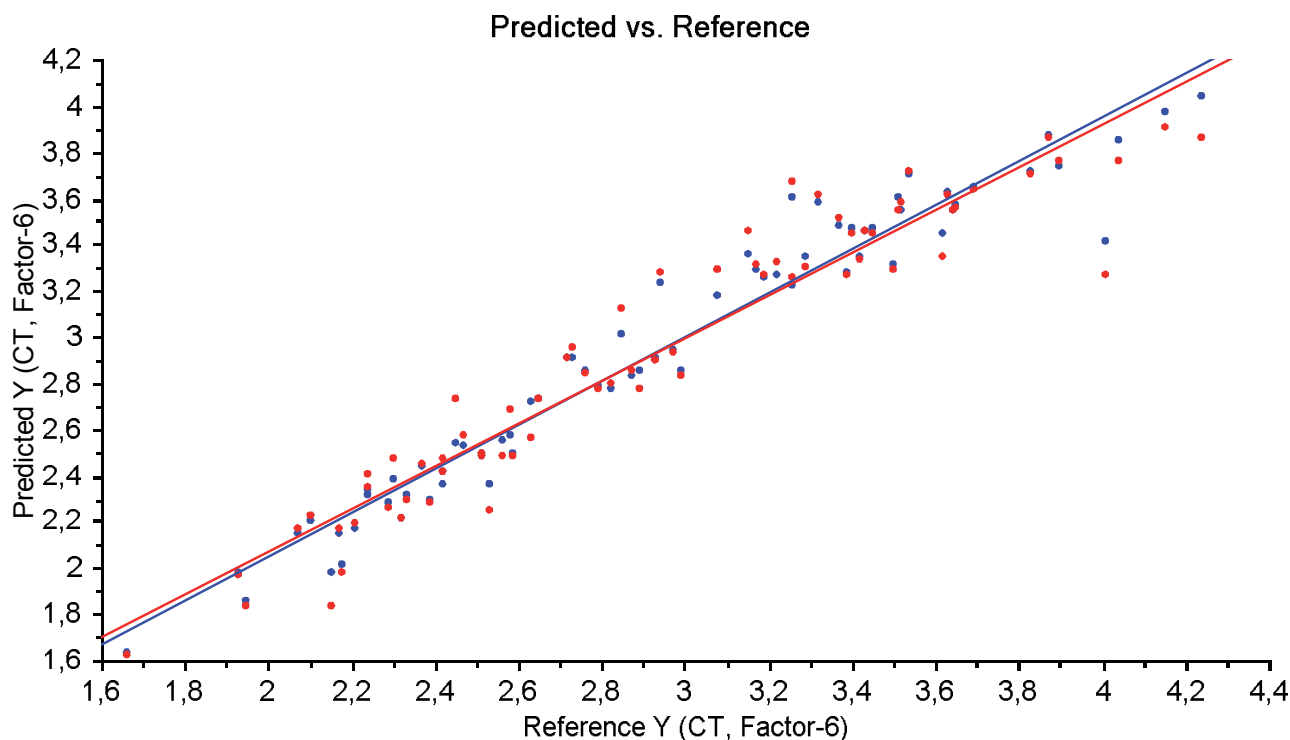


Figura 2. Gráfico de calibração e validação cruzada dos teores de carbono total (CT) pelo método de referência e teores estimados pelo modelo ajustado para as amostras de solo.

Na Tabela 1, pode-se observar os parâmetros de qualidade obtidos na calibração e validação cruzada utilizando o modelo PLS. O coeficiente de determinação (R^2) obtido foi 0,9508 indicando que o modelo possui alta correlação entre os dados preditos e de referência.

valores são muito próximos para as duas, mostrando a eficiência do emprego da técnica de espectroscopia no infravermelho próximo para a determinação de CT no solo.

Tabela 1. Parâmetros de qualidade do modelo de calibração para amostras de solo.

Parâmetro	RMSEC	R^2	RMSECV	R^2
CT	0,1354	0,9508	0,1802	0,9159

Pela Tabela 2, verifica-se que o valor de RMSEP foi muito próximo do valor encontrado para o RMSEC do modelo de calibração, demonstrando que o modelo é robusto para o parâmetro carbono total no solo. A sensibilidade do método NIR foi avaliada pela análise de uma amostra aleatória repetida 5 vezes, obtendo-se desvio padrão 0,07 e CV 0,03%.

O resultado obtido situa-se dentro das faixas reportadas em outros trabalhos descritos na literatura (COZZOLINO; MÓRON, 2006; VELASQUEZ et al., 2006; ZORNOZA et al., 2008; FERNANDES, et al., 2010; MINASNY et al., 2011).

Tabela 2. Parâmetros de qualidade da validação externa (previsão)

Parâmetro	RMSEP	R^2	SEP	BIAS
CT	0,1615	0,9166	0,1732	0,0138

Ao comparar as técnicas de referência e NIR, pode-se observar que a técnica de referência apresentou SD 0,06 e CV 0,02% e a técnica NIR apresentou SD 0,07 e CV 0,03%. Estes

Conclusões

O modelo de calibração multivariada NIR obtido para a análise do teor de carbono total no

solo foi considerado adequado, podendo ser adotado como método de rotina de análise, em substituição ao método de combustão seca para as amostras de solo oriundas do ensaio de longa duração de avaliação de sistemas de integração Lavoura-Pecuária-Floresta.

A análise de carbono total utilizando a técnica de espectroscopia NIR permite que um maior número de amostras possa ser analisado a um custo menor quando comparada ao método de combustão seca, possibilitando que a área experimental possa ser monitorada com maior número de repetições por parcelas e/ou frequência.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES pela bolsa do Programa Nacional de Pós-Doutorado (PNPD) e pelo financiamento parcial do projeto.

Lista de Abreviaturas e Siglas

BIAS – Erro sistemático

CV – Coeficiente de variação

NIR - Espectroscopia no Infravermelho Próximo (do inglês, Near Infrared Spectroscopy)

PCA – Análise de Componentes Principais (do inglês, Principal Component)

PLS – Mínimos Quadrados Parciais (do inglês, Partial Least Squares)

R² – Coeficiente de determinação

RMSEC – Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático de Calibração (do inglês, Root Mean Square Error of Calibration)

RMSECV - Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático de Validação Cruzada (do inglês, Root Mean Square Error of Cross Validation)

RMSEP - Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático de Previsão (do inglês, Root Mean Square Error of Prediction)

SEP – Erro Padrão de Predição (do inglês, Standard Error of Prediction)

SD – Desvio Padrão (do inglês, Standard Deviation)

Referências

CHANG, C. W.; LAIRD, D. A.; MAUSBACH, M. J.; HURBURGH JR, C. R. Near-infrared reflectance spectroscopy: principal components regression analyses of soil properties. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 65, p. 480-490, 2001.

COZZOLINO, D.; MÓRON, A. Potential of near-infrared reflectance spectroscopy and chemometrics to predict soil organic carbon fractions. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v. 85, p. 78-85, 2006.

CUNNIFF, P. Microchemical determination of carbon, hydrogen, and nitrogen, automated method. In: CUNNIFF, P. **Official methods of analysis of AOAC international**. 16. ed. Gaithersburg: AOAC International, 1997. cap. 12, p. 5-6.

FERNANDES, F. A.; FERNANDES, A. H. B. M.; BUENO SOBRINHO, A. A.; MONTEIRO, H. de C.; SILVA, A. C. G. e. **Uso de espectrometria de refletância no infravermelho próximo (NIRS) na análise de carbono de Neossolos do Pantanal**. Corumbá: Embrapa Pantanal, 2010. 3 p. (Embrapa Pantanal. Comunicado Técnico, 86). Disponível em:

<http://www.cpap.embrapa.br/publicacoes/download.php?arq_pdf=COT86>. Acesso em: 31 dez. 2010.

MADARI, B. E.; REEVES, J. B. III; MACHADO, P. L. O. A.; GUIMARÃES, C. M.; TORRES, E.; McCARTY, G.W. Mid- and nearinfrared spectroscopic assessment of soil compositional parameters and structural indices in two Ferralsols. **Geoderma**, Amsterdam, v. 136, n. 1/2, p. 245-259, Dec. 2006.

NELSON, D. W.; SOMMERS, L. E. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: SPARKS, D. L.; PAGE, A. L.; HELMIKE, P. A.; LOEPPERT, R. H.; SOFTANPOUR, P. N.; TABATABAI, M. A.; JOHNSTON, C. T.; SUMMER, M. E. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: Soil Science Society of America, 1996. v. 3, p. 983-997.

MINASNY, B.; McBRATNEY, A. B.; MAUREL, V. B.; ROGER, J. M.; GOBRECHT, A.; FERRAND, L.; JOALLAND, S. Removing the effect of soil

moisture from NIR diffuse reflectance spectra for the prediction of soil organic carbon. **Geoderma**, Amsterdam, v. 167-168, p. 118-124, 2011.

VELASQUEZ, E.; LAVELLE, P.; BARRIOS, E.; JOFFRE, R.; REVERSAT, F. Evaluating soil quality in tropical agroecosystems of Colombia using NIRS. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 37, p. 889-898, 2006.

VENDRAME, P. R. S.; MARCHÃO, R. L.; BRUNET, D.; BECQUER, T. The potential of NIR spectroscopy to predict soil texture and mineralogy in Cerrado Latosols. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 63, p. 743-753, 2012.

ZORNOZA, R.; GUERRERO, C.; MATAIX-SOLERA, J.; SCOW, K. M.; ARCENEGUI, V.; MATAIX-BENEYTO, J. Near infrared spectroscopy for determination of various physical, chemical and biochemical properties in Mediterranean soils. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 40, p. 1923-1930, 2008.

Comunicado Técnico, 201

Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:
Embrapa Milho e Sorgo
Endereço: Rod. MG 424 km 45 Caixa Postal 151
 CEP 35701-970 Sete Lagoas, MG
Fone: (31) 3027 1100
Fax: (31) 3027 1188
E-mail: sac@cnpmc.embrapa.br
 1ª edição
 1ª impressão (2012): on line

Ministério da
 Agricultura, Pecuária
 e Abastecimento



Comitê de publicações

Presidente: Presidente: Sidney Netto Parentoni.
Secretário-Executivo: *Elena Charlotte Landau.*
Membros: Flávia Cristina dos Santos Flávio Dessau-
 ne Tardin, Eliane Aparecida Gomes, Paulo Afonso
 Viana, Guilherme Ferreira Viana e Rosângela Lacerda
 de Castro.

Expediente

Revisão de texto: *Antonio Claudio da Silva Barros.*
Normalização bibliográfica: *Rosângela Lacerda de Castro.*
Tratamento das ilustrações: *Tânia Mara A. Barbosa.*
Editoração eletrônica: *Tânia Mara A. Barbosa.*